

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/095518 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 77/00, C08J 3/22, C08K 3/04, C08L 53/02, 71/12
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005847
- (22) 国際出願日: 2005 年3 月29 日 (29.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-105058 2004 年3 月31 日 (31.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1 番2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三好 貴章 (MIYOSHI, Takaaki) [JP/JP]; 〒2991147 千葉県君津市人見1 7 1 1 - 2 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2 丁目2 番1 号 新大手町ビル3 3 1 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYAMIDE/POLYPHENYLENE ETHER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアミド／ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition which is obtained by feeding a polyamide, a polyphenylene ether, and a hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating a block copolymer comprising at least one polymer block consisting mainly of an aromatic vinyl compound and at least one polymer block consisting mainly of a conjugated diene compound (the hydrogenated block copolymer has a tampered apparent density of 0.15-0.25 g/cm<sup>3</sup>) to an extruder and melt-kneading them.

(57) 要約: 本発明は、ポリアミド；ポリフェニレンエーテル；及び、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1 個と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1 個を含むブロック共重合体を水素添加してなる水素添加ブロック共重合体（固め見かけ密度が0.15～0.25 g/cm<sup>3</sup>であるもの）を押出機に供給し熔融混練してなる熱可塑性樹脂組成物を提供する。



WO 2005/095518 A1

## 明 細 書

### ポリアミド／ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、生産性(単位時間あたりの生産量)を大幅に向上させ、更に品質の安定性に優れた(シャルピー衝撃強度が高く、そのシャルピー衝撃強度のロット内バラツキが少ない)、ポリアミド／ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、及びそれから形成された成形体に関する。

#### 背景技術

- [0002] ポリアミド／ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個を含むブロック共重合体を水素添加してなる水素添加ブロック共重合体を配合する技術としては、例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3および特許文献4等が挙げられる。

- [0003] これらポリアミド／ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に好適に使用される水素添加ブロック共重合体には、当業者の間で「クラム形状」と呼ばれている嵩高い不定形の粉末の形態をしているものが多い。しかしながら、これらは、かさ密度が低く押出機に多量に供給することがフィーダーの能力上、困難となることが多々見受けられる。そのため、水素添加ブロック共重合体の供給量がある量で制限されることとなり、ひいてはポリアミド／ポリフェニレンエーテル樹脂組成物としての生産性(時間あたりの生産量)をも制限する必要があった。

特に、最近になって二軸押出機において、めざましい性能向上(メガコンパウンドタイプの登場)が見られ、高回転・高吐出量の生産ができるようになってきており、時間あたりの樹脂組成物の生産性をより向上させる必要が生じている。それにも関わらず前述したようなかさ密度に関する水素添加ブロック共重合体の欠点により、生産性を思ったほど向上させられないという問題点が徐々に顕在化してきている。このような問題点を解消するため、水素添加ブロック共重合体と他の樹脂成分とをブリブレンドし、全体の嵩密度を低下させて供給するという手法が採られるが、工程の自由度を大きく

制限することとなる。そのため、ポリアミド／ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に水素添加ブロック共重合体を配合する技術に関して、大幅に生産性を向上させることが望まれている。

[0004] 特許文献1:特開昭62-151456号公報

特許文献2:特開昭64-79258号公報

特許文献3:国際公開特許WO2002/94936号公報

特許文献4:特表2004-518774号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、生産性を大幅に向上させ、更には衝撃性のバラツキを極めて低く安定化させ得るポリアミド／ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定の粉体性状の水素添加ブロック共重合体を使用することによって上述した問題点が解決されることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は以下の構成を有する。

[1]. ポリアミド;ポリフェニレンエーテル;及び、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個を含むブロック共重合体を水素添加してなる水素添加ブロック共重合体を押出機に供給し溶融混練してなる熱可塑性樹脂組成物であって、

押出機に供給する該水素添加ブロック共重合体の固め見かけ密度が $0.15 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ である、上記熱可塑性樹脂組成物。

[2]. 押出機に供給する該水素添加ブロック共重合体の下式で表される圧縮度が $5 \sim 25\%$ である、[1]記載の熱可塑性樹脂組成物。

$$C = (1 - A/P) \times 100$$

(ここで、Cは圧縮度[%]であり、Pは固め見かけ密度 $[\text{g/cm}^3]$ であり、Aはゆるみ見かけ密度 $[\text{g/cm}^3]$ を表す。)

- [3]. 押出機に供給する該水素添加ブロック共重合体の圧縮度が5～18%である、[2]記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [4]. 押出機に供給する該水素添加ブロック共重合体の固め見かけ密度が0.20～0.25g/cm<sup>3</sup>である、[1]記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [5]. 該水素添加ブロック共重合体の数平均分子量が200,000以上300,000以下である、[1]記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [6]. 該水素添加ブロック共重合体が、ポリスチレンブロッカーポリエチレンブチレンブロッカーポリスチレンブロックのブロック構成を有するブロック共重合体である、[1]記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [7]. ポリアミドとポリフェニレンエーテルの相溶化剤を更に含む、[1]記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [8]. 相溶化剤が、マレイン酸、フマル酸、クエン酸及びこれらの無水物からなる群から選ばれる1種以上である、[7]記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [9]. 導電用炭素系フィラーを更に含む、[1]記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [10]. 導電用炭素系フィラーが、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンフィブリル及びカーボンファイバーからなる群から選ばれる1種以上である、[9]に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [11]. 導電用炭素系フィラーが、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ及びカーボンフィブリルからなる群から選ばれる1種以上である、[9]記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [12]. ポリアミドにあらかじめ導電用炭素系フィラーを存在させたポリアミドマスターバッチの形態で、導電用炭素系フィラーを添加してなる、[9]記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [13]. ポリアミドマスターバッチ中における導電用炭素系フィラーの量が、ポリアミドマスターバッチの質量を基準として5～25質量%である、[12]記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [14]. ポリアミドマスターバッチが、全部または一部のポリアミドを溶融させた後に導電用炭素系フィラーを添加し溶融混練することにより得られたマスターバッチである、

[12]記載の熱可塑性樹脂組成物。

[15]. ポリアミド;ポリフェニレンエーテル;及び、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個を含むブロック共重合体を水素添加してなる水素添加ブロック共重合体を、二軸押出機に供給して熔融混練することを含む、熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、

該押出機において、下式で表されるスクリー直径の3乗値あたりの樹脂の吐出量が1.7～5.0の範囲内である、上記方法。

$$R=Q/D^3$$

(ここで、Dはスクリー直径[cm]であり、Qは押出機の樹脂の吐出量[kg/hr]であり、Rはスクリー直径の3乗値あたりの樹脂の吐出量[kg/cm<sup>3</sup>・hr]を表す。)

[16]. 押出機に供給する該水素添加ブロック共重合体の固め見かけ密度が0.15～0.25g/cm<sup>3</sup>である、[15]記載の方法。

[17]. 該水素添加ブロック共重合体が、ポリフェニレンエーテル及びポリアミドとは異なる供給装置を用いて押出機に供給される、[15]記載の方法。

[18]. 押出機に供給する該水素添加ブロック共重合体の圧縮度が5～18%である、[15]記載の方法。

[19]. [1]記載の熱可塑性樹脂組成物から形成された射出成形体。

[19]. [1]記載の熱可塑性樹脂組成物から形成された自動車外装部品。

## 発明の効果

[0007] 本発明によれば、ポリアミド/ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に対する水素添加ブロック共重合体の配合の生産性(単位時間あたりの生産量)を大幅に向上させ、更にその樹脂組成物の品質の安定性(同一ロット内の耐衝撃性のバラツキが少ない)をも大幅に向上させることができる。

## 発明を実施するための最良の形態

[0008] 次に本発明で使用するのことができる各成分について詳しく述べる。

本発明で使用するのことができるポリアミドの種類としては、ポリマー主鎖繰り返し単位中にアミド結合{—NH—C(=O)—}を有するものであれば、いずれも使用すること

ができる。

一般にポリアミドは、ラクタム類の開環重合、ジアミンとジカルボン酸の重縮合、アミノカルボン酸の重縮合などによって得られるが、これらに限定されるものではない。

[0009] 上記ジアミンとしては大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジアミンが挙げられる。具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルナノメチレンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミンが挙げられる。

[0010] ジカルボン酸としては、大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸が挙げられる。具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 1, 3-トリデカン二酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。

ラクタム類としては、具体的には  $\epsilon$  カプロラクタム、エナントラクタム、 $\omega$  ラウロラクタムなどが挙げられる。

また、アミノカルボン酸としては、具体的には  $\epsilon$  アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノナノン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、13-アミノトリデカン酸などが挙げられる。

[0011] 本発明においては、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、 $\omega$  アミノカルボン酸は、単独あるいは二種以上の混合物にして重縮合を行って得られる共重合ポリアミド類としたものも使用することができる。また、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、 $\omega$  アミノカルボン酸を重合反応機内で低分子量のオリゴマーの段階まで重合し、押出機等で高分子量化したものも好適に使用することができる。

本発明に用いるポリアミド樹脂の重合方法は特に限定されず、熔融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合、および、これらを組み合わせた方法のいずれでもよい。これらの中では、熔融重合がより好ましく用いられる。

[0012] 特に本発明で有用に用いることのできるポリアミド樹脂としては、ポリアミド6、ポリア

ミド6, 6、ポリアミド4, 6、ポリアミド11, ポリアミド12, ポリアミド6, 10、ポリアミド6, 12、ポリアミド6/6, 6、ポリアミド6/6, 12、ポリアミドMXD(m-キシリレンジアミン), 6、ポリアミド6, T、ポリアミド6, I、ポリアミド6/6, T、ポリアミド6/6, I、ポリアミド6, 6/6, T、ポリアミド6, 6/6, I、ポリアミド6/6, T/6, I、ポリアミド6, 6/6, T/6, I、ポリアミド6/12/6, T、ポリアミド6, 6/12/6, T、ポリアミド6/12/6, I、ポリアミド6, 6/12/6, Iなどが挙げられる。複数のポリアミドを押出機等で共重合化したポリアミド類も使用することができる。好ましいポリアミドは、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6/6, 6、又はそれらの混合物である。最も好ましくはポリアミド6、ポリアミド6, 6、又はそれらの混合物である。

[0013] 本発明で使用できるポリアミドの好ましい粘度範囲は、ISO307に従い96%硫酸中で測定した粘度数が90~130ml/gの範囲である。より好ましくは100~125ml/gの範囲である。本発明においては、ポリアミドは粘度の異なる複数種の混合物であっても構わない。その例としては、粘度数150ml/gのポリアミドと粘度数80ml/gのポリアミドの混合物、粘度数120ml/gのポリアミドと粘度数115ml/gのポリアミドの混合物等が挙げられる。混合物の粘度数の求め方は、混合する重量比で96%硫酸に溶解して、ISO307に従い粘度数を測定することで確認することができる。

[0014] ポリアミドは末端基として一般にアミノ基、カルボキシル基を有している。これらの好ましい比はアミノ基/カルボキシル基の等量比で、9/1~1/9であり、より好ましくは8/2~1/9、更に好ましくは6/4~1/9である。これらポリアミド樹脂の末端基の調整方法は、当業者には明らかであるような公知の方法を用いることができる。例えばポリアミド樹脂の重合時に所定の末端濃度となるようにジアミン化合物、モノアミン化合物、ジカルボン酸化合物、モノカルボン酸化合物などから選ばれる1種以上を添加する方法が挙げられる。

[0015] また、本発明においては、ポリアミド樹脂の耐熱安定性を向上させる目的で、公知となっている特開平1-163262号公報に記載されているような金属系安定剤も、問題なく使用することができる。これら金属系安定剤の中で特に好ましく使用することのできるものとしては、CuI、CuCl<sub>2</sub>、酢酸銅、ステアリン酸セリウム等が挙げられる。また、ヨウ化カリウム、臭化カリウム等に代表されるアルキル金属のハロゲン化塩も好適に使

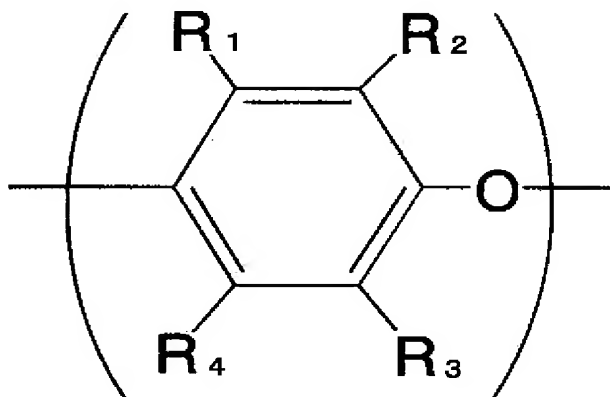
用することができる。これらは、もちろん併用添加しても構わない。金属系安定剤及び／又はアルキル金属のハロゲン化塩の好ましい配合量は、合計量としてポリアミド樹脂の100質量部に対して、0.001～1質量部である。

[0016] また、本発明においては、上述した金属系安定剤の他に、公知の有機安定剤も問題なく使用することができる。有機安定剤の例としては、イルガノックス1098等に代表されるヒンダードフェノール系酸化防止剤、イルガフォス168等に代表されるリン系加工熱安定剤、HP-136に代表されるラクトン系加工熱安定剤、イオウ系耐熱安定剤、ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられる。これら有機安定剤の中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系加工熱安定剤、もしくはその併用がより好ましい。これら有機安定剤の好ましい配合量は、ポリアミド樹脂の100質量部に対して、0.001～1質量部である。

さらに、上記の他にポリアミドに添加することが可能な公知の添加剤等もポリアミド100質量部に対して10質量部未満の量で添加してもかまわない。

[0017] 本発明で利用できるポリフェニレンエーテルとは、下記化学式の構造単位からなる、ホモ重合体及び／または共重合体である。

[化1]



[式中、Oは酸素原子、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ(但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素



原子を隔てている)を表わす。]

[0018] 本発明のポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、例えば、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル)等が挙げられる。さらに2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類との共重合体(例えば、特公昭52-17880号公報に記載されているような2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体や2-メチル-6-ブチルフェノールとの共重合体)のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。ポリフェニレンエーテルとして2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体を使用する場合の各単量体ユニットの比率は、ポリフェニレンエーテル全量を100質量%としたときに、約80～約90質量%の2, 6-ジメチルフェノールと、約10～約20質量%の2, 3, 6-トリメチルフェノールからなる共重合体が特に好ましい。

これらの中でも特に好ましいポリフェニレンエーテルとしては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体、またはこれらの混合物である。

[0019] 本発明で用いることのできるポリフェニレンエーテルの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではない。例えば、米国特許第3306874号明細書、同第3306875号明細書、同第3257357号明細書及び同第3257358号明細書、特開昭50-51197号公報、特公昭52-17880号公報及び同63-152628号公報等に記載された製造方法等が挙げられる。

[0020] 本発明で使用することのできるポリフェニレンエーテルの還元粘度( $\eta_{sp/c}$ : 0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.15～0.70dl/gの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.20～0.60dl/gの範囲、より好ましくは0.40～0.55dl/gの範囲である。

本発明においては、ポリフェニレンエーテルは、2種以上の還元粘度の異なるポリフェニレンエーテルをブレンドしたものであっても構わない。例えば、還元粘度0.45dl/g以下のポリフェニレンエーテルと還元粘度0.50dl/g以上のポリフェニレンエー

テルの混合物、還元粘度0.40dl/g以下の低分子量ポリフェニレンエーテルと還元粘度0.50dl/g以上のポリフェニレンエーテルの混合物等が挙げられるが、もちろん、これらに限定されることはない。

[0021] また、本発明で利用できるポリフェニレンエーテルは、全部又は一部が変性されたポリフェニレンエーテルであっても構わない。

ここでいう変性されたポリフェニレンエーテルとは、分子構造内に少なくとも1個の炭素－炭素二重結合または三重結合、及び、カルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、及びグリシジル基からなる群から選択された少なくとも1種の基を有する、少なくとも1種の変性化合物で変性されたポリフェニレンエーテルを指す。

[0022] 該変性されたポリフェニレンエーテルの製法としては、(1)ラジカル開始剤の存在下または非存在下で100℃以上、ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の範囲の温度でポリフェニレンエーテルを溶融させることなく変性化合物と反応させる方法、(2)ラジカル開始剤の存在下または非存在下、ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度以上360℃以下の範囲の温度で変性化合物と溶融混練し反応させる方法、(3)ラジカル開始剤の存在下または非存在下、ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の温度で、ポリフェニレンエーテルと変性化合物を溶液中で反応させる方法等が挙げられる。これらいずれの方法でも構わないが、(1)及び、(2)の方法が好ましい。

[0023] 次に分子構造内に少なくとも1個の炭素－炭素二重結合または三重結合、及び、カルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、及びグリシジル基からなる群から選択された少なくとも1種の基を有する、少なくとも1種の変性化合物について具体的に説明する。

分子内に炭素－炭素二重結合とカルボン酸基、酸無水物基を同時に有する変性化合物としては、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、シス－4－シクロヘキセン－1,2－ジカルボン酸及びこれらの酸無水物などが挙げられる。フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が好ましく、フマル酸、無水マレイン酸が特に好ましい。また、これら不飽和ジカルボン酸のカルボキシル基の、1個または2個のカルボキシル基がエステルになっているものも使用可能である。

- [0024] 分子内に炭素－炭素二重結合とグリシジル基を同時に有する変性化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、エポキシ化天然油脂等が挙げられる。これらの中でグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートが特に好ましい。
- [0025] 分子内に炭素－炭素二重結合と水酸基を同時に有する変性化合物としては、アリルアルコール、4－ペンテン－1－オール、1, 4－ペンタジエン－3－オールなどの一般式 $C_nH_{2n-3}OH$  (nは正の整数)の不飽和アルコール、一般式 $C_nH_{2n-5}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$  (nは正の整数)等の不飽和アルコール等が挙げられる。
- [0026] 上述した変性化合物は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の変性化合物の添加量は、ポリフェニレンエーテル100質量部に対して0. 1～10質量部が好ましく、更に好ましくは0. 3～5質量部である。
- [0027] ラジカル開始剤を用いて変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の好ましいラジカル開始剤の量は、ポリフェニレンエーテル100質量部に対して0. 001～1質量部である。また、変性されたポリフェニレンエーテル中の変性化合物の付加率は、0. 01～5質量%が好ましい。より好ましくは0. 1～3質量%である。
- 該変性されたポリフェニレンエーテル中には、未反応の変性化合物及び／または変性化合物の重合体が残存していても構わない。この場合の好ましい残存量は、ポリフェニレンエーテルを100質量部とした時、0. 001～1質量%の範囲内である。
- [0028] また、本発明では、スチレン系熱可塑性樹脂をポリアミドとポリフェニレンエーテルの合計100質量部に対し、50質量部未満の量であれば配合しても構わない。
- 本発明でいうスチレン系熱可塑性樹脂とは、ホモポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPS)、スチレン－アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、スチレン－ゴム質重合体－アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)等が挙げられる。
- また、ポリフェニレンエーテルの安定化の為に公知となっている各種安定剤も好適に使用することができる。安定剤の例としては、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の金属系安定剤、ヒンダードフェノール系安定剤、リン系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤等の有機安定剤である。これらの好ましい配合量は、ポリフェニレンエーテル100質量部に

対して5質量部未満である。更に、ポリフェニレンエーテルに添加することが可能な公知の添加剤等もポリフェニレンエーテル100質量部に対して10質量部未満の量で添加しても構わない。

[0029] 本発明で使用するこのできる芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個を含む水素添加ブロック共重合体について説明する。

[0030] 本発明の水素添加ブロック共重合体において、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックにおける「主体とする」とは、当該ブロックにおいて、少なくとも50質量%以上が芳香族ビニル化合物であるブロックを指す。より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、最も好ましくは90質量%以上である。また、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックにおける「主体とする」に関しても同様で、少なくとも50質量%以上が共役ジエン化合物であるブロックを指す。より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、最も好ましくは90質量%以上である。

この場合、例えば芳香族ビニル化合物ブロック中にランダムに少量の共役ジエン化合物もしくは他の化合物が結合されているブロックの場合であっても、該ブロックの50質量%が芳香族ビニル化合物より形成されていれば、芳香族ビニル化合物を主体とするブロック共重合体とみなす。また、これは共役ジエン化合物ブロックの場合においても同様である。

[0031] 芳香族ビニル化合物の具体例としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもスチレンが特に好ましい。

[0032] 共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられる。これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましく、最も好ましいのはブタジエンである。

水素添加前の共役ジエン化合物ブロック部分のマイクロ構造は1,2-ビニル含量が5~80%の範囲内であることが好ましく、さらには10~50%が好ましく、15~40%が最も好ましい。

[0033] 本発明で使用するブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(a)と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック(b)がa-b型、a-b-a型、a-b-a-b型から選ばれる結合形式を有するブロック共重合体であることが好ましい。これらの中でもa-b-a型がより好ましい。これらはもちろん混合物であっても構わない。

[0034] また、本発明で使用する芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体は、水素添加されたブロック共重合体である必要がある。水素添加されたブロック共重合体とは、上述の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体を水素添加処理することにより、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの脂肪族二重結合を少なくとも50%以上水素添加したものである。より好ましくは80%以上、最も好ましくは98%以上水素添加したものである。

具体的に特に好ましいのは、ポリスチレンブロック-ポリエチレンブチレンブロック-ポリスチレンブロックのブロック構成を有するブロック共重合体である。

[0035] 本発明において最も重要な要件は、水素添加ブロック共重合体の「固め見かけ密度(P)」(Packed Bulk Density)が、 $0.15 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ であることである。より好ましくは固め見かけ密度が、 $0.20 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ の範囲内であり、もっとも好ましくは $0.22 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ の範囲内である。

本発明でいう「固め見かけ密度(P)」とは、パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)によって求められる粉体の見かけ密度の一つで $100 \text{ cm}^3$ の容器に所定の振動を加えた後の $100 \text{ cm}^3$ の容積中に入っているブロック共重合体の重量から測定可能である。単位は $\text{g/cm}^3$ である。通常、加えられる振動(上下動)の回数は180回であり、振幅は5cmを越えない範囲である。

このときの具体的な操作方法としては、約 $200 \text{ cm}^3$ の容器に、約10cmの高さから静かに水素添加ブロック共重合体(押出機に供給する状態としたもの)を入れ、その後、所定の振動を加えた後の、 $100 \text{ cm}^3$ の容積中に入ったブロック共重合体の重量から測定する。このとき、容器のすり切りいっぱいとした重量を測定する。また、測定誤差を少なくするため、この場合も、少なくとも5回は同様の操作を実施し、その平均の値を採るべきである。温度 $23^\circ\text{C}$ 、湿度50%の環境下で測定することが望ましい。

[0036] ここで言う「固め見かけ密度」が高いということは、単位体積あたりの重量が多いということとなり、充填率が高くなっていることを指す。固め見かけ密度が $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ を越えると、水素添加ブロック共重合体が供給機（フィーダー）のホッパー内でブロッキングしやすくなり、安定的な供給が困難となり、同一ロット内での物性のばらつきが大きくなるため好ましくない。逆に $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ を下回ると、フィーダーホッパーにある水素添加ブロック共重合体の量により、供給量に変化する現象が発生し、同様に同一ロット内での物性のばらつきが大きくなるため好ましくない。

[0037] また本発明においては、水素添加ブロック共重合体の「ゆるめ見かけ密度(A)」については特に制限はないが、好ましい範囲は、 $0.1\sim 0.25\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲である。より好ましくは $0.15\sim 0.25\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲であり、もっとも好ましくは $0.20\sim 0.23\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲内である。

本発明でいう「ゆるめ見かけ密度(A)」とは、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）によって求められる粉体の見かけ密度の一つであり、具体的には $100\text{cm}^3$ の容器に、約 $10\text{cm}$ の高さから静かに水素添加ブロック共重合体（押出機に供給する状態としたもの）を入れた時の、 $100\text{cm}^3$ の容積中に入ったブロック共重合体の重量から測定可能であり、単位は $\text{g}/\text{cm}^3$ である。このとき、容器のすり切りいっぱいとした重量を測定する。また、測定誤差を少なくするため、少なくとも5回は同様の操作を実施し、その平均の値を採るべきである。この場合も、温度 $23^\circ\text{C}$ 、湿度 $50\%$ の環境下で測定することが望ましい。

[0038] ここで言う「ゆるめ見かけ密度」が低いと、単位体積あたりの重量が低いこととなり、フィーダーは同じ重量をフィードするためにより多くの回転数を必要とする。つまり、供給量の上限が低くなることとなり、生産性を落とす要因となる。

[0039] また、水素添加ブロック共重合体の「固め見かけ密度(P)」と「ゆるめ見かけ密度(A)」から下式で算出される「圧縮度(C)」は、 $5\sim 25\%$ であることが望ましい。より好ましくは、 $5\sim 18\%$ の間であり、更に好ましくは、 $5$ から $15\%$ の範囲であり、もっとも好ましくは $8\sim 12\%$ の範囲内である。

$$C = (1 - A/P) \times 100$$

(ここで、Cは圧縮度[%] (Compressibility) であり、Pは固め見かけ密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ で

あり、Aはゆるめ見かけ密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ を表す。)

「圧縮度(C)」は、その材料の充填のしやすさを表す指標である。圧縮度が25%を超える水素添加ブロック共重合体は、押出機に供給するフィーダーの中で、周囲の振動により水素添加ブロック共重合体粒子同士が絡み合い、塊となってしまうフィーダーが困難となる可能性が非常に高いことを意味している。

- [0040] また、形態が不安定な(例えばひも状の粒子形状を有する)水素添加ブロック共重合体等では、ゆるめ見かけ密度が低く、更に圧縮度が5%を下回る(ゆるめ見かけ密度と固め見かけ密度が非常に近い値を示す。)値を示すようになる。このように不安定な形態の水素添加ブロック共重合体の場合においても、同じ重量をフィードするためにより多くの回転数を必要とする。つまり、供給量の上限が低くなる事となり、生産性を落とす要因となる。

逆に言えば、水素添加ブロック共重合体がフィーダー中でのからみ合ってしまうのを抑制するためには、圧縮率が5～25%の水素添加ブロック共重合体を使用することが望ましい。

- [0041] 水素添加ブロック共重合体は、その輸送の状況により種々の形態(粉体状、塊状等)となっている。本発明における、「固め見かけ密度(P)」、「ゆるめ見かけ密度(A)」を測定する水素添加ブロック共重合体のサンプルは、押出機に供給する状態としたサンプルを使用する必要がある。つまり、前処理操作(例えば、塊状の水素添加ブロック共重合体をほぐす等の処理)の有無によらず、押出機に供給するサンプルの状態で測定すべきである。

- [0042] また、本発明で用いることのできる水素添加ブロック共重合体の数平均分子量は、50,000以上500,000未満であることが望ましい。より望ましくは150,000以上300,000未満であり、最も好ましくは200,000以上300,000以下である。この分子量範囲以外の水素添加ブロック共重合体の使用も可能であるが、少量の添加で高い衝撃性を発現するためには、この範囲の水素添加ブロック共重合体を、たとえ少量でも用いることが望ましい。更には使用する水素添加ブロック共重合体を100質量%とした時、上記範囲の数平均分子量を有する水素添加ブロック共重合体が50質量%を超える量であることが望ましい。

[0043] 本発明でいう数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置[GPC SYSTEM21:昭和電工(株)製]を用いて、紫外分光検出器[UV-41:昭和電工(株)製]で測定し、標準ポリスチレンで換算した数平均分子量のことを指す。条件は以下の通りである。溶媒:クロロホルム、温度:40℃、カラム:サンプル側(K-G, K-800RL, K-800R)、リファレンス側(K-805L×2本)、流量10ml/分、測定波長:254nm, 圧力15~17kg/cm<sup>2</sup>。重合時の触媒失活による低分子量成分が検出されることがあるが、その場合は分子量計算に低分子量成分は含めない。通常、計算された正しい分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は1.0~1.2の範囲内である。

水素添加ブロック共重合体は、一般的にはリビングアニオン重合法により生産され、極めて分子量分布の狭い( $M_w/M_n=1.0\sim1.2$ 程度)共重合体を得られる。

[0044] また、これら芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体は、本発明の趣旨に反しない限り、結合形式の異なるもの、芳香族ビニル化合物種の異なるもの、共役ジエン化合物種の異なるもの、1,2-結合ビニル含有量もしくは1,4-結合ビニル含有量の異なるもの、芳香族ビニル化合物成分含有量の異なるもの、水素添加率の異なるもの等混合して用いても構わない。もちろん、本発明に規定している水素添加ブロック共重合体以外のブロック共重合体を添加することに何ら問題はない。

[0045] また、本発明で使用するブロック共重合体は、全部又は一部が変性されたブロック共重合体であっても構わない。ここでいう変性されたブロック共重合体とは、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または三重結合、及びカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基及びグリシジル基からなる群から選択された少なくとも1種の基を有する、少なくとも1種の変性化合物で変性されたブロック共重合体を指す。

該変性されたブロック共重合体の製法としては、(1)ラジカル開始剤の存在下または非存在下、ブロック共重合体の軟化点温度以上250℃以下の範囲の温度で、変性化合物と溶融混練し反応させる方法、(2)ラジカル開始剤の存在下または非存在下、ブロック共重合体の軟化点以下の温度で、ブロック共重合体と変性化合物を溶



液中で反応させる方法、(3)ラジカル開始剤の存在下または非存在下、ブロック共重合体の軟化点以下の温度で、ブロック共重合体と変性化合物を溶融させることなく反応させる方法等が挙げられる。これらいずれの方法でも構わないが、(1)の方法が好ましく、更には(1)の中でもラジカル開始剤存在下で行う方法が最も好ましい。

[0046] ここでいう分子構造内に少なくとも1個の炭素－炭素二重結合または三重結合、及びカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基及びグリシジル基からなる群から選択された少なくとも1種の基を有する、少なくとも1種の変性化合物とは、変性されたポリフェニレンエーテルで述べた変性化合物と同じものが使用できる。

[0047] また、本発明のブロック共重合体中には、パラフィンの主成分とするオイルをあらかじめ混合したものを用いても構わない。パラフィンを主成分とするオイルをあらかじめ混合することにより、樹脂組成物の加工性を向上させることができる。

[0048] 本発明におけるポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1種と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1種を含む水素添加ブロック共重合体の組成比としては、この3種の合計を100質量部とした際に、ポリアミド40～70質量部、ポリフェニレンエーテル10～50質量部、該水素添加ブロック共重合体5～20質量部であることが好ましい。より好ましくはポリアミド45～60質量部、ポリフェニレンエーテル25～45質量部、水素添加ブロック共重合体5～15質量部である。最も好ましくは、ポリアミド45～55質量部、ポリフェニレンエーテル35～45質量部、水素添加ブロック共重合体8～13質量部である。

[0049] また、本発明においては、導電用炭素系フィラーを添加しても構わない。

本発明において使用可能な導電用炭素系フィラーとしては、例えばケッチェンブラックインターナショナル社から入手可能なケッチェンブラック(EC, EC-600JD)や、ハイペリオンキャタリシスインターナショナル社から入手可能なカーボンフィブリル(BNフィブリル)を挙げることができる。カーボンフィブリルの中でも、特に国際公開特許WO94/23433号に開示されているようなカーボンナノチューブが好ましい。

導電用炭素系フィラーの添加方法に関して、特に制限はない。導電用炭素系フィラーがあらかじめポリアミド中に配合されたマスターバッチの形態で添加する方法が好

ましい。この場合、ポリアミドマスターバッチを100質量%としたとき、導電用炭素系フィラーの量が5～25質量%であることが望ましい。

- [0050] 導電用炭素系フィラーがあらかじめポリアミド中に配合されたマスターバッチとしては、特開平2-201811号公報に開示されてあるように、カーボンブラックを予めポリアミド中に均一分散させたマスターバッチ;あるいは、国際公開明細書WO2004/60980号公報に記載されているような、カーボンブラックがポリアミド中に適度に不均一分散しているマスターバッチ;もしくは、ハイペリオンキャタリストインターナショナル社から入手可能なポリアミド66/カーボンフィブリルマスターバッチ(商品名: Polyamide66 with Fibril<sup>TM</sup> Nanotubes RMB4620-00:カーボンフィブリル量20%)等のカーボンフィブリルマスターバッチ等が挙げられる。

これらマスターバッチの中でも、カーボンブラックがポリアミド中に適度に不均一分散しているマスターバッチが最も好ましい。

- [0051] 具体的には、光学顕微鏡を用いて連続した3mm<sup>2</sup>の面を観察した際に、カーボンブラックの少なくとも一部が、長径20～100  $\mu$ mの凝集粒子として、1～100個存在するマスターバッチが好ましい。より好ましくは、光学顕微鏡を用いて連続した3mm<sup>2</sup>の面を観察した際に、長径が20～100  $\mu$ mのカーボンブラックの凝集粒子が、2～30個存在するマスターバッチである。

- [0052] マスターバッチ中のカーボンブラックの凝集粒子の観察は以下のように行う。すなわち、該マスターバッチペレットをガラスナイフ装着のミクロームにて鏡面に切削する。そして、その切削面を光学顕微鏡(PME3:オリンパス社製)を用いて50倍の倍率で反射光を観察し、写真撮影を行い、3mm<sup>2</sup>について導電用炭素系フィラーの長径が20  $\mu$ m以上100  $\mu$ m以下の凝集粒子数を目視で数えることで可能である。観察方向に関しては、マスターペレットの形状はストランドカットの場合、通常、円柱状であるため、長辺に対してほぼ垂直な断面に切削し観察を行う。少なくとも別々のペレットから3つの断面を切り出して観察し、その平均値をもって凝集粒子数とする。

- [0053] ポリアミドマスターバッチの好ましい製造方法としては、上流側に1箇所と下流側に1箇所以上の供給口を有する二軸押出機を使用して、上流側よりポリアミドを供給し、下流側より導電用炭素系フィラーを添加して熔融混練する方法が挙げられる。さらに

好ましくは、上流側に1箇所と下流側に1箇所以上の供給口を有する二軸押出機を使用して、上流側よりポリアミドを供給し、下流側より導電用炭素系フィラーとペレット状ポリアミドを添加して熔融混練する方法が挙げられる。

[0054] 本発明において好ましい導電用炭素系フィラーの量は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個を含む水素添加ブロック共重合体の合計量を100質量部としたとき、0.5～4質量部である。より好ましくは1～3質量部、もっとも好ましくは1.5～2.5質量部である。

[0055] また、本発明においては、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの相溶化剤を添加しても構わない。

本発明で使用可能な相溶化剤としては、国際公開明細書WO2001/81473号公報に記載されている相溶化剤はすべて使用可能である。これらの中でも、もっとも好ましいものは、マレイン酸、フマル酸、クエン酸及びこれらの無水物から選ばれる1種以上である。さらに好ましくはマレイン酸およびその無水物であり、もっとも好ましくは無水マレイン酸である。

相溶化剤の添加方法に制限はない。好ましい添加方法としては、水素添加ブロック共重合体の全部または一部とプリブレンドした後、添加する方法が挙げられる。

[0056] 本発明では、上記した成分のほかに、本成分の効果を損なわない範囲で必要に応じて付加的成分を添加しても構わない。

付加的成分の例としては、無機充填材(タルク、カオリン、ゾノライト、ワラストナイト、酸化チタン、チタン酸カリウム、炭素繊維、ガラス繊維など)、無機充填材と樹脂との親和性を高める為の公知のシランカップリング剤、難燃剤(ハロゲン化された樹脂、シリコーン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、有機燐酸エステル化合物、ポリ燐酸アンモニウム、赤燐など)、滴下防止効果を示すフッ素系ポリマー、可塑剤(オイル、低分子量ポリオレフィン、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等)、三酸化アンチモン等の難燃助剤、カーボンブラック等の着色剤、帯電防止剤、各種過酸化物、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等である。

これらの成分の具体的な添加量は、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの合計を100質量部としたとき、100質量部を越えない範囲(付加的成分の合計として)である。

[0057] 本発明の樹脂組成物を得るための具体的な加工機械としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー等が挙げられる。中でも二軸押出機が好ましく、特に、上流側供給口と1カ所以上の下流側供給口を備えたスクリュウ直径40mm以上でL/Dが30以上の二軸押出機が最も好ましい。

この際の加工機械の設定温度は特に限定されるものではなく、通常240～360℃の中から好適な樹脂組成物が得られる条件を任意に選ぶことができる。より好ましくは270～330℃である。

[0058] 本発明における各種材料の押出機への添加順序には特に制限はない。上流側供給口と1カ所以上の下流側供給口を備えた二軸押出機での添加順序の例のいくつかを以下に例示する。

(1) 上流側供給口よりポリフェニレンエーテル、水素添加ブロック共重合体、ポリアミド及び必要に応じ相溶化剤と導電用炭素系フィラーを添加、

(2) 上流側供給口よりポリフェニレンエーテル、必要に応じ相溶化剤及び導電用炭素系フィラーを添加し、下流側供給口より水素添加ブロック共重合体、ポリアミドを添加、

(3) 上流側供給口よりポリフェニレンエーテル、水素添加ブロック共重合体、必要に応じ相溶化剤及び導電用炭素系フィラーを添加し、下流側供給口よりポリアミドを添加、

(4) 上流側供給口よりポリフェニレンエーテル及び必要に応じ相溶化剤を添加し、下流側供給口より水素添加ブロック共重合体、ポリアミド及び必要に応じ導電用炭素系フィラーを添加、または

(5) 上流側供給口よりポリフェニレンエーテル、水素添加ブロック共重合体、必要に応じ相溶化剤を添加し、下流側供給口よりポリアミド及び必要により導電用炭素系フィラーを添加。

これらの中でも(3)、(4)又は(5)の順序で添加することがより望ましい。

- [0059] 本発明において、二軸押出機を使用して各種材料を混練する際には、下式で表されるスクリー直径の3乗値あたりの樹脂の吐出量を1.7～5.0の範囲内にすることにより、より大きな効果を発現させることが可能となる。

$$R=Q/D^3$$

(ここで、Dは押出機のスクリー直径[cm]であり、Qは押出機の樹脂の吐出量[kg/hr]であり、Rはスクリー直径の3乗値あたりの吐出量[kg/cm<sup>3</sup>・hr]を表す。)

- [0060] 本発明の、固め見かけ密度が0.15～0.25g/cm<sup>3</sup>である芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個を含むブロック共重合体を水素添加してなる水素添加ブロック共重合体は、その粉体特性が優れることより、ポリフェニレンエーテルやポリアミドと混合することなく押出機に供給することが可能となる。生産前のプリブレンドの負荷をなくし、生産性を向上させるためにも、該水素添加ブロック共重合体を、ポリフェニレンエーテル及びポリアミドとは異なる供給装置(フィーダー)を用いて押出機に供給することがより望ましい。もちろん、これは、ポリアミドやポリフェニレンエーテルとプリブレンドした後に、添加することを制限するものではない。

- [0061] このようにして得られる本発明の樹脂組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形により各種部品の成形体として成形できる。

これら各種部品としては、例えばリレーブロック材料等に代表されるオートバイ・自動車の電装部品、ICトレイ材料、各種ディスクプレーヤー等のシャーシー、キャビネット等の電気・電子部品、各種コンピューターおよびその周辺機器等のOA部品や機械部品、さらにはオートバイのカウルや、自動車のバンパー・フェンダー・ドアパネル・各種モール・エンブレム・アウトードアハンドル・ドアミラーハウジング・ホイールキャップ・ルーフレール及びそのステイ材・スポイラー等に代表される外装部品や、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、トリム等に代表される内装部品等に好適に使用できる。

- [0062] 以下、本発明を実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明する。本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

(使用した水素添加ブロック共重合体)

芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個を含む水素添加ブロック共重合体(ポリスチレンーポリエチレンブチレンーポリスチレンブロック共重合体)としてクレイトンポリマー・ジャパンよりクレイトンG1651を入手した。この数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置[GPC SYSTEM21:昭和電工(株)製]を用いて、紫外分光検出器[UV-41:昭和電工(株)製]で測定し、標準ポリスチレンで換算)を、[溶媒:クロロホルム、温度:40℃、カラム:サンプル側(K-G, K-800RL, K-800R)、リファレンス側(K-805L×2本)、流量10ml/分、測定波長:254nm、圧力15~17kg/cm<sup>2</sup>]の条件で測定したところ約250,000であった。なお、このデータ処理の際には、100,000以下の失活成分が確認されたが分子量計算には含めていない。

[0063] 入手したG1651(約18kg袋)を開封したところ、それぞれの粒子は「クラム状」と呼ばれる不定形粒子の形状をしてはいるが、全体としてはほぼ袋の形状を保つほどにブロッキングしていた。ブロッキングしているG1651をほぐすため、20リットルの容積のヘンシェルミキサー[FM20C/I:三井鉱山(株)製]にて粉碎を行った。このときの回転数は500rpmであり、回転時間は2分であった。

[0064] 得られた粉碎G1651をメッシュの異なる金網を用いて分別し、異なる粉体特性をもつ2種類のG1651(サンプル-A及びサンプル-B)を得た。得られた2種類のサンプル(サンプル-A及びサンプル-B)および篩い分け前のG1651の粉体特性(固めみかけ密度、ゆるみ見かけ密度及び圧縮度)を、パウダーテスター[ホソカワミクロン株式会社製]をもちいて測定し、測定結果を表1に記載した。

なお、これらサンプルは粉体特性のみが異なるものである。

[0065] [表1]

表 1

水添ブロック共重合体	PBD <sup>(a)</sup>	ABD <sup>(b)</sup>	C <sup>(c)</sup>
G1651	0.279	0.218	21.9
サンプル-A	0.211	0.169	19.9
サンプル-B	0.234	0.209	10.7

(a):PBD:固めみかけ密度(Packed Bulk Density)

(b):ABD:ゆるめみかけ密度(Aerated Bulk Density)

(c):圧縮度(Compressibility)

[0066] (例1～3) (例1:比較用、例2及び3:本発明)

旭化成ケミカルズ(株)製の無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル[商品名:ザイロンR4919](以下、単にMPPE)100質量部に対して25質量部の各種水素添加ブロック共重合体をドライブレンドし、フィーダーのフィード能力比較(最大供給量比較)を行った。フィーダーのスクリュウ回転比[最大スクリュウ回転数を100%とした時の実際のスクリュウ回転数の割合(パーセント表示)]を90%になるよう設定して、20分間運転し、実際にフィードされた量を実測して比較した。

また同様に各種水素添加ブロック共重合体単独でのフィード能力比較も実施した。測定結果は表2に示した。

なお、フィードテストに使用したフィーダーは、Kートロン社製(スイス国)のK2-ML-S60タイプフィーダー(単軸スクリュウタイプ)である。

[0067] [表2]

表 2

	水添ブロック 共重合体	供給量 <sub>(ブレンド物)</sub> <sup>(a)</sup>	供給量 <sub>(水素添加ブロック共重合体)</sub> <sup>(b)</sup>
例. 1	G1651	21kg/h	5～10kg/h <sup>(c)</sup>
例. 2	サンプル-A	27kg/h	11kg/h
例. 3	サンプル-B	45kg/h	15kg/h

(a):MPPE/水素添加ブロック共重合体=80/20の最大供給量

(b):水素添加ブロック共重合体単独での最大供給量

(c):フィーダーホッパー内ブロッキングが発生し、フィードが不安定。

[0068] 表2の結果から、粉体特性の違いによりフィード量が大きく変わることが判った。G1

651単独でフィードしたものについては、フィーダーのホッパー中央部において自重で固まる現象が確認され、ホッパー下部に空洞が生じてしまう問題点が発生した。このため、安定した供給を継続させるため、定期的に振動を与え、空洞が生じないようにした。

[0069] (例4～6) (例4:比較用、例5及び6:本発明)

次に、ACRISON Inc. 社製の単軸重量式フィーダーを用いて、2種類のサンプル(サンプル-A及びサンプル-B)および篩い分け前のG1651を100kg/hrのフィード量で切り出すフィードテストを実施した。この際のスクリュウ回転比[最大スクリュウ回転数を100%とした時の実際のスクリュウ回転数の割合(パーセント表示)]でフィードの容易性を比較した。この場合、スクリュウ回転比が小さいほど、より多くの供給が可能となる。結果を表3に示す。

[0070] [表3]

表 3

	水添ブロック共重合体	スクリュウ回転比
例. 4	G1651	45%～69% <sup>(a)</sup>
例. 5	サンプル-A	53%～63%
例. 6	サンプル-B	42%～43%

(a):ホッパーでのサンプル量が残りに少なくなった時、スクリュウ回転比が増大していく現象が見られた。

[0071] (例7) (比較用)

上流側供給口と下流側供給口を有するL/Dが44のZSK40MC[コペリオン社製(ドイツ国)]のシリンダー温度を上流側供給口より下流側供給口までを320℃、下流側供給口よりダイまでを280℃に設定した。このときの下流側供給口の位置はスクリュウの全長を1.0とした時に、上流側より見て約0.55の位置とした。また、約0.35の位置及び約0.90の位置の2箇所にベントポートを設置し、真空吸引を行った。

[0072] 上流側供給口より、MPPE40質量部、及び上述したヘンシェルミキサーで粉碎しただけの水素添加ブロック共重合体(商品名:クレイトンG1651)10質量部をドライブレンドしたものを供給し、熔融混練した。引き続き、下流側供給口よりポリアミドとして旭化成ケミカルズ株式会社より入手したレオナ1200[以下単にPAと略記]50質量



部を供給し熔融混練した。開始時の吐出量は60kg/hとし、スクリー回転数は240rpm(吐出量/スクリー回転数比=0.25)とした。G1651のフィードは、Kートロン社製(スイス国)のK2-ML-S60タイプフィーダー(単軸スクリータイプ)を用いて行った。

[0073] 生産性を比較するため、押出機への供給量を徐々に増加させていき、最大吐出量を測定した。75kg/hの吐出量となったところで、上流側供給口へ供給するフィーダーの供給能力の上限となったため、これを最大吐出量とした。この時のスクリー直径の3乗値あたりの吐出量(R)は、1.17であった。また、このときのスクリー回転数は、吐出量/スクリー回転数比を0.25に保ち、300rpmとした。

[0074] 押出時間中に時間の異なる10点のサンプルを採取(3分毎にサンプリングを実施)した。それぞれのサンプルのペレットを射出成形機(東芝機械株式会社製:IS80EPN)を用いて、熔融樹脂温度290℃、金型温度90℃で、ISO294-1に記載されている多目的試験片を成形し、アルミ防湿袋中にて23℃で48時間静置した。得られたそれぞれの試験片の両端を切断し、ISO179に準拠してエッジワイズ方向でのシャルピー衝撃強度(1点あたり10本の試験片で測定)を測定した。この測定を時間の異なる10点について実施し、その10点の衝撃強度平均値及び標準偏差を計算し、最大値及び最小値とともに表4に記載した。

[0075] (例8及び9)(本発明)

例1のG1651をサンプルA及びサンプルBに変えた以外は、すべて例7と同様に実施し、最大吐出量とシャルピー衝撃強度を測定した。測定した結果は表4に記載した。

[0076] [表4]

表 4

水添ブロック共重合体	最大 吐出量 kg/hr	スクリー 回転数 rpm	シャルピー衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )			
			10点の平均	標準偏差	最大値	最小値
例. 7 (G 1 6 5 1)	75	300	27.4	1.74	30.2	25.6
例. 8 (サンプル A)	100	400	31.0	0.85	32.3	29.8
例. 9 (サンプル B)	135	540	30.5	0.40	31.1	29.8

[0077] 例8のスクリー直径の3乗値あたりの吐出量(R)は、1.56であり、例9のそれは、2.10であった。表4より、例7に比較して、例8及び9は、生産性(単位時間あたりの生産量)に優れ、かつ、シャルピー衝撃強度の安定性に優れる(物性バラツキが少ない)ことが判った。

[0078] (例10)(比較用)

例4で使用した押出機を同様の温度設定とし、上流側供給口より、旭化成ケミカルズ(株)製のポリフェニレンエーテルパウダー(商品名:旭化成PPE S201A)[以下、単にPPEと略記]40質量部と相溶化剤としての無水マレイン酸0.3質量部をドライブレンドした混合物、及びヘンシェルミキサーで粉碎しただけの水素添加ブロック共重合体(商品名:クレイトンG1651)10質量部を供給し、熔融混練した。この際、ポリフェニレンエーテルパウダーと無水マレイン酸との混合物と、G1651は異なるフィーダーで供給した。引き続き、下流側供給口より、PA30質量部、及びPA中に導電性カーボンブラック(ケッチェンブラックEC600JD:ケッチェンブラックインターナショナル(株)製)を10質量%の濃度であらかじめ分散させたマスターバッチ[以下、単にKB-MBと略す]20質量部のドライブレンド物を供給した。

[0079] このときのKB-MBは、上述のZSK-40MCを用いて上流側供給口よりポリアミドを供給し、下流側供給口よりケッチェンブラックEC600JDを添加し熔融混練したものを使用した。この時のシリンダー設定温度は280℃であり、スクリー回転数は400回転/分とし、吐出量が50kg/hとなるよう各フィーダーを調節した。なお、得られたポリアミドカーボンマスターバッチ中のカーボンの凝集粒子数を光学顕微鏡で確認したところ20個であった。

[0080] 生産性を比較するため、例7と同様に、押出機への供給量を徐々に増加させていき、最大吐出量を測定した。このとき、例1で見られたような、水素添加ブロック共重合体の供給量の変動(約5~10kg/hrの変動)が見られた。90kg/hの吐出量となったところで、フィーダーの供給能力の上限になった(フィーダー内に発生した空洞によるものと思われるフィード量の変動の振れ幅上限値に近くになった)為、この吐出量を最大吐出量とした。また、このときのスクリー回転数は、吐出量/スクリー回転数比を例7と同様に0.25に保ち、360rpmとした。この時のスクリー直径の3乗値

あたりの吐出量(R)は、1.41であった。

- [0081] また、押出したストランドを採取し、5cm長に切断した(ストランド直径は0.29~0.3cmにストランド引き取り速度を変化させ合わせた)。その両端部分に銀ペーストを塗布し乾燥し、両端間で導電性があるか否かを確認したところ、約1.8~2.3k $\Omega$ の導電性があることが確認された。

得られたペレットを例7と同様にシャルピー衝撃試験のバラツキの確認を実施した。結果は表5に記載した。

- [0082] (例11及び12)(本発明)

例7のG1651をサンプルA及びサンプルBに変えた以外は、すべて例7と同様に実施し、最大吐出量とシャルピー衝撃強度のバラツキを測定した。測定した結果は表5に記載した。

例11及び12においては、例10で見られたような供給量の変動現象は確認されなかったが、例11ではホッパー内でのサンプルの多少によりスクリー回転比が大きく変化していた。

また、押出したストランドを採取し、5cm長に切断した(ストランド直径は0.29~0.3cmにストランド引き取り速度を変化させ合わせた)。その両端部分に銀ペーストを塗布し乾燥し、両端間で導電性があるか否かを確認したところ、例11及び例12ともに、約1.6~2.0k $\Omega$ の導電性があることが確認された。

- [0083] [表5]

表 5

水添ブロック共重合体	最大 吐出量 kg/hr	スクリー 回転数 rpm	シャルピー衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )			
			10点の平均	標準偏差	最大値	最小値
例 1 0 (G 1 6 5 1)	90	360	27.4	1.74	30.2	25.6
例 1 1 (サンプル A)	100	400	31.0	0.85	32.3	29.8
例 1 2 (サンプル B)	125	500	30.5	0.40	31.1	29.8

- [0084] 例11のスクリー直径の3乗値あたりの吐出量(R)は、1.56であり、例12のそれは、1.95であった。例10に比較して、例11及び12は、生産性(単位時間あたりの生産量)に優れ、かつ、シャルピー衝撃強度の安定性に優れる(物性バラツキが少ない

)ことが判った。

[0085] (例13) (本発明)

上流側供給口と下流側に1ヶ所の供給口と、オートスクリーンチェンジャーブロックを有するL/Dが46のZSK70MC[コペリオン社製(ドイツ国)]のシリンダー温度を上流側供給口より下流側供給口までを320℃、下流側供給口よりダイまでを280℃に設定した。このときの下流側供給口の位置はスクリューの全長を1.0とした時に、上流側より見て約0.55の位置とした。また、約0.35の位置及び約0.90の位置の2箇所にはベントポートを設置し、真空吸引を行った。

[0086] 上流側供給口より、PPEを40質量部、及びサンプルBの10質量部と相溶化剤としての無水マレイン酸0.3質量部をプリブレンドした混合物を供給し、熔融混練した。この際、サンプルBと無水マレイン酸の混合物は、ポリフェニレンエーテルパウダーとは異なるフィーダーで供給した。用いたフィーダーはACRISON Inc. 社製の単軸重量式フィーダーであった。次に、引き続き、下流側供給口よりPAを30質量部及びKB-MB20質量部のドライブレンド物を供給した。

[0087] この時、ポリアミド/ポリフェニレンエーテル組成物としての吐出量は1000kg/h(水添ブロック共重合体の供給量は100kg/h)とした。また、スクリュー回転数は550rpmとした。この時の直径の3乗値あたりの吐出量(R)は、2.92であった。なお、この時、例10~12と同様にストランドの導電性を確認したところ、約1.2kΩの導電性があることが確認された。

[0088] 射出成形機(東芝機械株式会社製:IS80EPN)を用いて、熔融樹脂温度290℃、金型温度90℃の条件で、長さ90mm、幅50mm、厚み2.5mmの平板状成形片を成形し、アルミ防湿袋中にて23℃で48時間静置した。その平板状成形片を用いて、サンプルホルダー径40mm、ストライカー径12.7mm、荷重60kg、ストライカーのサンプルへの衝突速度5m/secの条件に設定したグラフィックインパクトテスター(東洋精機社製)を用いて、面衝撃強度を測定した(ISO7765-2:1994に準拠)。本発明という面衝撃強度とは、平板に亀裂が発生する時のエネルギー(亀裂発生エネルギー)と亀裂が伝播する際のエネルギー(伝播エネルギー)の和(全吸収エネルギー)の値をもって表されるものである。この時、5枚の試験片を用いて評価した。その5

点の試験片の面衝撃強度平均値及び標準偏差を計算し、最大値及び最小値とともに表6に記載した。

[0089] (例14) (本発明)

ポリアミド／ポリフェニレンエーテル組成物としての吐出量を500kg/h(水添ブロック共重合体の供給量は50kg/h)とした以外はすべて例13と同様に実施し物性を評価した。なお、この時のストランドの導電性を確認したところ、約2.0kΩの導電性があることが確認された。得られた結果は表6に記載した。

[0090] [表6]

表 6

水添ブロック共重合体	最大 吐出量 kg/hr	面衝撃強度(J)			
		5枚の平均	標準偏差	最大値	最小値
例 1 3 (サンプルーB)	1000	31.0	3.03	35.5	27.5
例 1 4 (サンプルーB)	500	28.6	7.70	35.3	15.6

[0091] 例14においては、1点の試験片のみ面衝撃強度15.6Jという値(最小値)が出た以外は、ほぼ例13と同等の結果であった。

[0092] (例15) (比較用)

下流側供給口より添加する成分を、PA42質量部、及びポリアミド66／カーボンフィブリルマスターバッチ(商品名:Polyamide66 with Fibril<sup>TM</sup> Nanotubes RMB4620-00:カーボンフィブリル量20%)であるカーボンフィブリルマスターバッチ(CF-MB)8質量部のドライブレンド物に変更した以外はすべて例10と同様に実施し、最大吐出量とシャルピー衝撃強度を測定し、結果を表7に記載した。

またこの時、押出したストランドを採取し、5cm長に切断した(ストランド直径は0.29～0.3cmにストランド引き取り速度を変化させ合わせた)。その両端部分に銀ペーストを塗布し乾燥し、両端間で導電性があるか否かを確認したところ、約0.9～1.5kΩの導電性があることが確認された。

なお、例10で見られたような、水素添加ブロック共重合体の供給量の変動(約5～10kg/hrの変動)は本例でも観察された。

## [0093] (例16) (本発明)

下流側供給口より添加する成分を、PA42質量部、及びポリアミド66／カーボンフィブリルマスターバッチ(商品名:Polyamide66 with Fibril<sup>TM</sup> Nanotubes RM B4620-00:カーボンフィブリル量20%)であるカーボンフィブリルマスターバッチ(CF-MB)8質量部のドライブレンド物に変更した以外はすべて例12と同様に実施し、最大吐出量とシャルピー衝撃強度を測定し、結果を表7に記載した。

またこの時、押出したストランドを採取し、5cm長に切断した(ストランド直径は0.29～0.3cmになるようストランド引き取り速度を変化させ合わせた)。その両端部分に銀ペーストを塗布し乾燥し、両端間で導電性があるか否かを確認したところ、約0.7～1.0k $\Omega$ の導電性があることが確認された。

## [0094] [表7]

表 7

水添ブロック共重合体	最大 吐出量 kg/hr	スクリー 回転数 rpm	シャルピー衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )			
			10点の平均標準偏差	最大値	最小値	
例. 1 5 (G 1 6 5 1)	90	360	23.0	3.70	26	15.3
例. 1 6 (サンプル-B)	125	500	24.2	0.64	25.3	23.5

## 産業上の利用可能性

[0095] 本発明によれば、従来技術に比べ、生産性(単位時間あたりの生産量)を大幅に向上させ、更に優れた品質の安定性(ロット内の衝撃性バラツキが少ない)を有する樹脂組成物を提供可能である。本発明の樹脂組成物は、射出成形体等の形態で、自動車外装部品などの種々の工業分野において幅広く利用されうる。

## 請求の範囲

- [1] ポリアミド;ポリフェニレンエーテル;及び、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個を含むブロック共重合体を水素添加してなる水素添加ブロック共重合体を押出機に供給し溶融混練してなる熱可塑性樹脂組成物であって、  
押出機に供給する該水素添加ブロック共重合体の固め見かけ密度が $0.15 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ である、上記熱可塑性樹脂組成物。
- [2] 押出機に供給する該水素添加ブロック共重合体の下式で表される圧縮度が $5 \sim 25\%$ である、請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。  
$$C = (1 - A/P) \times 100$$
  
(ここで、Cは圧縮度[%]であり、Pは固め見かけ密度 $[\text{g/cm}^3]$ であり、Aはゆるみ見かけ密度 $[\text{g/cm}^3]$ を表す。)
- [3] 押出機に供給する該水素添加ブロック共重合体の圧縮度が $5 \sim 18\%$ である、請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [4] 押出機に供給する該水素添加ブロック共重合体の固め見かけ密度が $0.20 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ である、請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [5] 該水素添加ブロック共重合体の数平均分子量が200,000以上300,000以下である、請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [6] 該水素添加ブロック共重合体が、ポリスチレンブロック-ポリエチレンブチレンブロック-ポリスチレンブロックのブロック構成を有するブロック共重合体である、請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [7] ポリアミドとポリフェニレンエーテルの相溶化剤を更に含む、請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [8] 相溶化剤が、マレイン酸、フマル酸、クエン酸及びこれらの無水物からなる群から選ばれる1種以上である、請求項7記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [9] 導電用炭素系フィラーを更に含む、請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [10] 導電用炭素系フィラーが、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンフィブリル及びカーボンファイバーからなる群から選ばれる1種以上である、請求項

9に記載の熱可塑性樹脂組成物。

- [11] 導電用炭素系フィラーが、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ及びカーボンフィブリルからなる群から選ばれる1種以上である、請求項9に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [12] ポリアミドにあらかじめ導電用炭素系フィラーを存在させたポリアミドマスターバッチの形態で、導電用炭素系フィラーを添加してなる、請求項9記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [13] ポリアミドマスターバッチ中における導電用炭素系フィラーの量が、ポリアミドマスターバッチの質量を基準として5～25質量%である、請求項12記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [14] ポリアミドマスターバッチが、全部または一部のポリアミドを熔融させた後に導電用炭素系フィラーを添加し熔融混練することにより得られたマスターバッチである、請求項12記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [15] ポリアミド；ポリフェニレンエーテル；及び、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも1個を含むブロック共重合体を水素添加してなる水素添加ブロック共重合体を、二軸押出機に供給して熔融混練することを含む、熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、  
該押出機において、下式で表されるスクリー直径の3乗値あたりの樹脂の吐出量が1.7～5.0の範囲内である、上記方法。  
$$R=Q/D^3$$
  
(ここで、Dはスクリー直径[cm]であり、Qは押出機の樹脂の吐出量[kg/hr]であり、Rはスクリー直径の3乗値あたりの樹脂の吐出量[kg/cm<sup>3</sup>・hr]を表す。)
- [16] 押出機に供給する該水素添加ブロック共重合体の固め見かけ密度が0.15～0.25g/cm<sup>3</sup>である、請求項15記載の方法。
- [17] 該水素添加ブロック共重合体が、ポリフェニレンエーテル及びポリアミドとは異なる供給装置を用いて押出機に供給される、請求項15に記載の方法。
- [18] 押出機に供給する該水素添加ブロック共重合体の圧縮度が5～18%である、請求



項15記載の方法。

- [19] 請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物から形成された射出成形体。
- [20] 請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物から形成された自動車外装部品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005847

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L77/00, C08J3/22, C08K3/04, C08L53/02, 71/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L77/00-77/12, C08J3/00-3/28, C08K3/00-13/08,  
C08L53/00-53/02, C08L71/00-71/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2-201811 A (GE Plastics Japan Ltd.), 10 August, 1990 (10.08.90), Claims; page 3, lower right column, lines 5 to 16; page 4, lower left column, lines 9 to 18 (Family: none)	1-14, 19, 20 15-18
X Y	WO 2001/081473 A1 (Asahi Kasei Corp.), 01 November, 2001 (01.11.01), Claims; page 15, lines 24 to 28 & US 2003/0116757 A1	1-11, 19, 20 12-18
X Y	JP 64-79258 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 March, 1989 (24.03.89), Claims & US 5109052 A & EP 0321580 A1	1-11, 19, 20 12-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 June, 2005 (06.06.05)

Date of mailing of the international search report

28 June, 2005 (28.06.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005847

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-26651 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 January, 2001 (30.01.01), Claims; Par. Nos. [0002], [0003] & DE 10022787 A1	15-18
A	JP 2002-338804 A (Ube Industries, Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims; examples & US 2002/0198321 A1 & EP 1241228 A1	1-20

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup>

C08L77/00, C08J3/22, C08K3/04, C08L53/02, 71/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L77/00-77/12, C08J3/00-3/28, C08K3/00-13/08, C08L53/00-53/02, C08L71/00-71/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2-201811 A (日本ジーイープラスチックス株式会社) 1990.08.10, 特許請求の範囲、第3頁右下欄5-16行、第4頁左下欄9-18行 (ファミリーなし)	1-14, 19, 20 15-18
X Y	WO 2001/081473 A1 (旭化成株式会社) 2001.11.01, 特許請求の範囲、第15頁24-28行 & US 2003/0116757 A1	1-11, 19, 20 12-18
X Y	JP 64-79258 A (旭化成工業株式会社) 1989.03.24, 特許請求の範囲 & US 5109052 A & EP 0321580 A1	1-11, 19, 20 12-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.06.2005

国際調査報告の発送日

28.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3347

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-26651 A (住友化学工業株式会社) 2001.01.30, 特許請求の 範囲、0002、0003段落 & DE 10022787 A1	15-18
A	JP 2002-338804 A (宇部興産株式会社) 2002.11.27, 特許請求の範 囲、実施例 & US 2002/0198321 A1 & EP 1241228 A1	1-20